

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-518927  
(P2001-518927A)

(43) 公表日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 7 D 311/92	1 0 1	C 0 7 D 311/92	1 0 1
311/78		311/78	
409/04		409/04	
493/04	1 0 1	493/04	1 0 1 A
495/04	1 0 1	495/04	1 0 1
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-545247  
(86) (22) 出願日 平成10年3月25日 (1998.3.25)  
(85) 翻訳文提出日 平成11年9月27日 (1999.9.27)  
(86) 国際出願番号 PCT/GB98/00905  
(87) 国際公開番号 WO98/42695  
(87) 国際公開日 平成10年10月1日 (1998.10.1)  
(31) 優先権主張番号 9706203.8  
(32) 優先日 平成9年3月25日 (1997.3.25)  
(33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), GB, JP, US

(71) 出願人 ジェームス・ロビンソン・リミテッド  
イギリス国、エイチディー1・6 ビーユ  
ー、フッダースフィールド、ビー・オー・  
ボックス 83、ヒルハウス・レーン  
(72) 発明者 クラーク、デビット・アラン  
イギリス国、エイチディー6・3 エックス  
ディー、ブリッグハウス、ラストリック、  
ウェントウォース・コート 23  
(72) 発明者 ヘロン、バーナード・マーク  
イギリス国、エイチユー15・1 エービー、  
ヨークシャー、イースト・ライディング、  
ブロー、ウェルトン・ロード 63  
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強い着色のフォトクロミックな2H-ナフト [1, 2-b] ピランおよび複素環ピラン

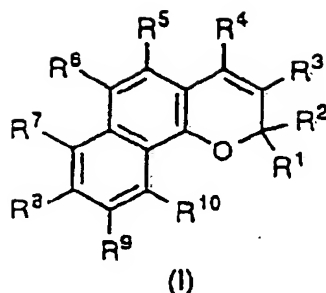
(57) 【要約】

一般式 (I) (式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の一方または両方は4-アミノアリール基であり；R<sup>3</sup>は直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ビスシクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ポリシクロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ハロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>パーハロアルケニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルチオ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ (直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル)、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ヒドロキシアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アミノアルキル、アリール、フェニル、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、アミノ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、ヒドロキシル、ホルミル、アセ

チル、アミド、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルアミド、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ジアルキルアミド、アロイル、ベンゾイル、アルキルC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アミノ、ジアルキルC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルアミノおよび環状アミノ基、アリールスルフィニル、アリールスルファニル、アリールスルホニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルホニル、P (O) (O-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル) から選択されるか、またはアルケニル基  
(II) (式中、R<sup>11</sup>および/またはR<sup>12</sup>および/またはR<sup>13</sup>は水素またはR<sup>6</sup>の定義と同じである) であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>6</sup>-R<sup>10</sup>は各々水素またはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>またはR<sup>5</sup>の定義と同じである。) で表されるナフト [1, 2-b] ピラン。この化合物はポリマーホスト材料、例えばプラスチックまたはガラスと組み合わせてサングラスレンズ、眼科レンズまたは窓を作ることができる。

## 【特許請求の範囲】

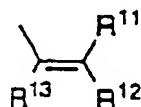
## 1. 一般式 (I)



(I)

(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の一方または両方は4-アミノアリール基であり、

R<sup>3</sup>は直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>ビスシクロアルキル、C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>ポリシクロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>ハロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>パーハロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>パーハロアルケニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルコキシ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキルチオ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルコキシ（直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキル）、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>ヒドロキシアリール、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アミノアルキル、アリール、フェニル、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、アミノ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、ヒドロキシル、ホルミル、アセチル、アミド、C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>アルキルアミド、C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>ジアルキルアミド、アロイル、ベンゾイル、アルキルC<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>アミノ、ジアルキルC<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールC<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>アルキルアミノおよび環状アミノ基、アリールスルフィニル、アリールスルファニル、アリールスルホニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキルスルホニル、P(O)(O–C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキル)<sub>2</sub>から選択されるか、または下記一般式のアルケニル基であり、



(式中、 $R^{11}$ および/または $R^{12}$ および/または $R^{13}$ は水素、または $R^5$ の定義と同じである)

$R^3$ 、 $R^4$ および $R^6-R^{10}$ は各々水素または $R^1$ 、 $R^2$ または $R^5$ の定義と同じである。)

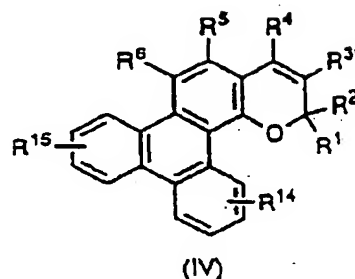
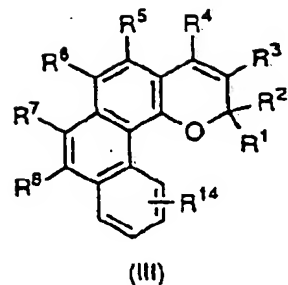
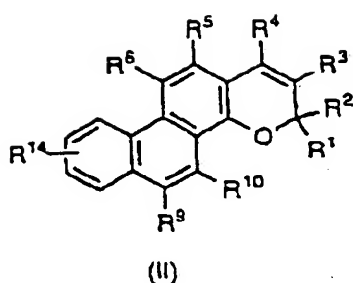
で表されることを特徴とするナフト [1, 2-b] ピラン。

2. アミノ基が、アルキル $C_1-C_5$ アミノ、ジアルキル $C_1-C_{10}$ アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリール $C_1-C_{10}$ アルキルアミノまたは環状アミノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

3. 4-アミノアリール基が、特定したアミノ基に加えて、いずれかの残った位置において、さらに、水素、 $C_1-C_5$ アルキル、 $C_1-C_5$ ハロアルキル、 $C_1-C_5$ パーハロアルキル、 $C_1-C_5$ アルコキシ、 $C_1-C_5$ アルキルチオ、 $C_1-C_5$ ヒドロキシアルキル、 $C_1-C_5$ アルコキシ $C_1-C_5$ アルキル、 $C_1-C_5$ アミノアルキル、ハロゲン、 $C_1-C_5$ アルコキシカルボニル、ホルミル、ニトリル、カルボキシル、アセチル、アミノ、アルキル $C_1-C_5$ アミノ、ジアルキル $C_1-C_5$ アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリール $C_1-C_5$ アルキルアミノまたは環状アミノ基で置換されていることを特徴とする請求項1または2記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

4. 環状アミノ基が、アジリジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、インドリノ、ピペラジノ、 $C_1-C_5$  N-アルキルピペラジノまたはN-アリールピペラジノであることを特徴とする請求項1、2または3記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

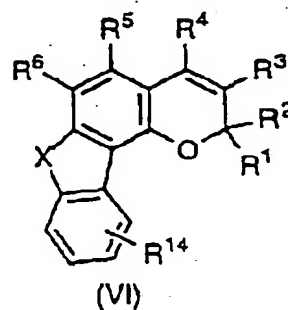
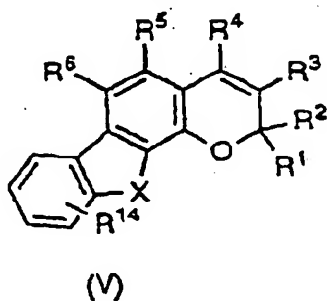
5. 一般式II、IIIまたはIV



(式中、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  -  $R^{10}$  の定義と同じである。)

で表されることを特徴とする請求項1、2、3または4記載のナフト [1, 2 - b] ピラン。

#### 6. 一般式VまたはVI



(式中、XはO、S、SO、SO<sub>2</sub>、Se、NH、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、N-アリール、N-ヘテロアリール、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ハロアルキル、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>パーハロアルキル、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ヒドロキシアルキル、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシアルキル、ベンジル、置換ベンジル、トシルから選択される。)

で表されることを特徴とする請求項5記載のナフト [1, 2 - b] ピラン。

7.  $R^1$ が4-モルホリノフェニル、4-ピペリジノフェニル、4-ジメチルアミノフェニルまたは4-ピロリジノフェニル、 $R^3$ がメトキシカルボニルであることを特徴とする請求項1ないし6いずれか記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

8.  $R^1$ および $R^2$ が各々4-ピロリジノフェニル、 $R^3$ がメトキシカルボニルであることを特徴とする請求項1ないし6いずれか記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

9.  $R^1$ が4-モルホリノフェニル、 $R^2$ が4-メトキシフェニル、 $R^3$ がメトキシカルボニルであることを特徴とする請求項1ないし6いずれか記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

10.  $R^1$ が4-モルホリノフェニル、 $R^2$ が2-チエニル、 $R^3$ がメトキシカルボニルであることを特徴とする請求項1ないし6いずれか記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

11. 請求項1ないし10いずれか記載のナフト [1, 2-b] ピランを含むことを特徴とするポリマーホスト材料。

12. 材料がプラスチックまたはガラスであることを特徴とする請求項11記載のポリマーホスト材料。

13. 請求項11または12記載のポリマーホスト材料からなることを特徴とする窓、光学ファイバー、眼科レンズまたはサングラスレンズ。

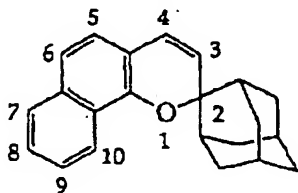
## 【発明の詳細な説明】

強い着色のフォトクロミックな2H-ナフト[1, 2-b]ピラン  
および複素環ピラン

本発明はある種の新規なフォトクロミックなピラン誘導体およびその用途に関する。

フォトクロミズムはよく知られた物理現象であり、ある種の化合物で観察される。この現象の詳細な議論は、「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究40、H. ディールおよびH. ボウアス-ローレント編、エルセビアー、1990に見出すことができる。

2H-ナフト[1, 2-b]ピラン系は、たとえば米国特許3, 567, 605号および米国特許4, 826, 977号に記載されているように、フォトクロミック効果を発揮し得ることが知られている。米国特許3, 567, 605号は室温で数時間着色したままである2H-ナフト[1, 2-b]ピランの例を提供し、米国特許4, 826, 977号は、他の2H-[1]ベンゾピランおよび異性体のナフトピラン系の中で、一連の黄色/橙色着色の2位にスピロアダマンタン基を含む2H-ナフト[1, 2-b]ピランを記載している。2H-ナフト[1, 2-b]ピラン系（この例ではC-2においてスピロアダマンタン基で置換されている）の基本的な構造単位を下記に示す。



一連の紫色/青色着色の2-(4-アミノフェニル)-2-アルキル-2H-ナフト[1, 2-b]ピランも米国特許4, 818, 096号に記載されており、欧州特許0, 250, 193は酸素ヘテロ原子に隣接する炭素原子に1つまたは2つのアミノフェニル置換基を持つ一連のフォトクロミックなナフト[1, 2-b]および[2, 1-b]ピランを記載している。この特許においては、6位以

外の5-10位の環位置での置換は、化合物のフォトクロミック性にほとんど影

響しないことが述べられている。

他の2H-[1]ベンゾピランおよび異性体のナフトピランの中で、2位の置換基の1つとしてシクロプロピル基を有する一連のフォトクロミックな2H-ナフト[1, 2-b]ピランがWO92/01959に記載されている。化合物2-シクロプロピル-2-p-メトキシフェニル-5-メチル-2H-ナフト[1, 2-b]ピランおよびいくつかの他の類似体は特別な新しい関心を引くものであることも述べられているが、このような関心を立証する根拠または5-メチル基の何らかの重要性に関する根拠はまったく示されていないかった。

米国特許5,066,818(1991)には「化合物2,2-ジフェニル-2H-ナフト[1, 2-b]ピランも室温で近紫外光に露光すると着色するが、相応な時間のうちには脱色しない。メタおよびパラ位でのフェニル置換基の置換はこれらの化合物の脱色速度にほとんど影響しない。」と述べられている。

異性体の3,3-ジアリール-3H-ナフト[2, 1-b]ピランで示されるフォトクロミック性との比較で、光照射下で達成される2,2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランの非常に高い光学濃度と、照射光源除去時のそれらの遅い付随退色(脱色)が、B.ファン・ゲメルトラ(Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, 246, 67)により最近になって言及されている。2,2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランの比較的遅い付随退色は、開環した(着色した)キノイド/双性イオン形において立体的な込み合いがないことによって合理的に説明されている。このような立体的な込み合いは、3,3-ジアリール-3H-ナフト[2, 1-b]ピランの開環形には存在すると考えられており、それらの比較的速い退色の原因を示している。

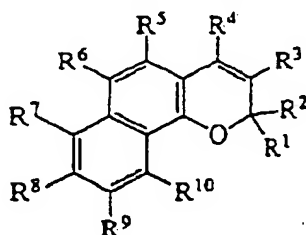
ピルキントン・ブラザース・リミテッドも、研究情報においてフォトクロミック材料の退色に関して述べている。2つの構造的に類似の濃く着色するフォトクロミックな2,2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピラン、すなわち2,2-ビス(4-メトキシフェニル)-5,6-ジメチル-2H-ナフト[1, 2-b]ピランおよび2-(4-メトキシフェニル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-5,6-ジメチル-2H-ナフト[1, 2-b]ピランが記

載されており、これらはメチル置換されていない類似体と比較して著しく向上した付随退色を示している。これらの高い退色速度は5および6位でのメチル基の合わさった存在に起因しており、これらのメチル基は開環した（着色した）キノイド/双性イオン形に立体的な圧力を及ぼし、無着色のナフトピラン系への閉環を促進するといわれている。しかし、ピルキントンpicによって記載された、5および6位の両方に置換基を有するこれらの高速退色材料は作るのが困難であり、長い多段プロセスを要し、このことはこれらを商業的に興味のないものにしてている。このようにこれらの2, 2-ジアリール化合物において速い退色を達成するために5および6位に2つの置換基を用いることは、製造上の複雑性という不都合がある。

2つの最近の米国特許5, 458, 814号および5, 514, 817号は、一連の高速退色する強い着色の5-置換または5, 6-ジ置換の2, 2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランおよびフェナンストピランの合成を記載している。

我々は、これらの公知のフォトクロミック化合物を研究し、強い発色のためには、2-(アミノアリール)-2-アリールまたは2, 2-ビス(アミノアリール)置換基を有する化合物が好ましいことを見出した。また、これらの2, 2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランにおける5-置換基の存在は、光照射により生じた赤色または橙色の速い退色を確実にする。

本発明によれば、式Iのフォトクロミック化合物が提供される。



I

上記図式Iにおいて、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々非置換、モノ置換、ジ置換またはポリ置換のアリール基、すなわちフェニルおよびナフチル、好ましくはモノ置換またはジ置換のフェニルおよびナフチルから選択される。さらに、R<sup>1</sup>およびまた



は $R^2$ は以下のヘテロアリール基、すなわちチエニル、ベンゾ [b] チエニル、フリル、ベンゾ [b] フリル、ピリル、インドリルから選択することもできる。

$R^1$ および $R^2$ を表すアリールおよびヘテロアリール基に対する置換基は、アミノ、アルキル $C_1-C_5$ アミノ、ジアルキル $C_1-C_5$ アミノ、アリールアミノ、アリールアルキル $C_1-C_5$ アミノ、ジアリールアミノおよび環状アミノ基（例えば、アジリジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、インドリノ、ピペラジノ、 $C_1-C_5$  N-アルキルピペラジノ）が挙げられる。特定したアミノ基に加えて、いずれかの残った位置における他の置換基は、水素、 $C_1-C_5$ アルキル、 $C_1-C_5$ ハロアルキル、 $C_1-C_5$ アルコキシ、 $C_1-C_5$ アルコキシ（ $C_1-C_5$ アルキル）、アミノ- $C_1-C_5$ アルキル、ヒドロキシ- $C_1-C_5$ アルキル、ハロゲンを含んでもよい。

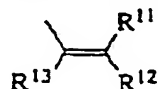
フェニル、アリールおよびヘテロアリール環の置換基は、o-、m-またはp-位に位置することができる。代表的には、各々のフェニル基は3以下の置換基を含む。

$R^3$ および $R^4$ は水素である。

$R^5$ は $C_1-C_{10}$ アルキル、 $C_1-C_{10}$ ハロアルキル、 $C_1-C_{10}$ パーフルオロアルキル、 $C_1-C_5$ パーフルオロアルケニル、 $C_1-C_5$ アルケニル、 $C_1-C_5$ アルキニル、 $C_1-C_{10}$ アルコキシ、 $C_1-C_{10}$ パーフルオロアルコキシ、 $C_1-C_5$ アルコキシ（ $C_1-C_5$ アルキル）、 $C_1-C_5$ ヒドロキシアルキル、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、アミノ、 $C_1-C_5$ アルキルアミノ、 $C_1-C_5$ ジアルキルアミノ、環状アミノ（例えば、アジリジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、インドリノ、ピペラジノ、 $C_1-C_5$  N-アルキルピペラジノ）、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリール $C_1-C_5$ アルキルアミノ、 $C_1-C_5$ オキソアルキル、フェニル、アリール、置換アリール、ナフチル、置換ナフチル、アロイル、置換アロイル、ホルミル、カルボキシル、 $C_1-C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1-C_5$ ハロアルキルオキシカ

ルボニル、アリールオキシカルボニル、置換アリールオキシカルボニルから選択することができる。

$R^5$ は直下に表示されるアルケニル基から選択することもできる。

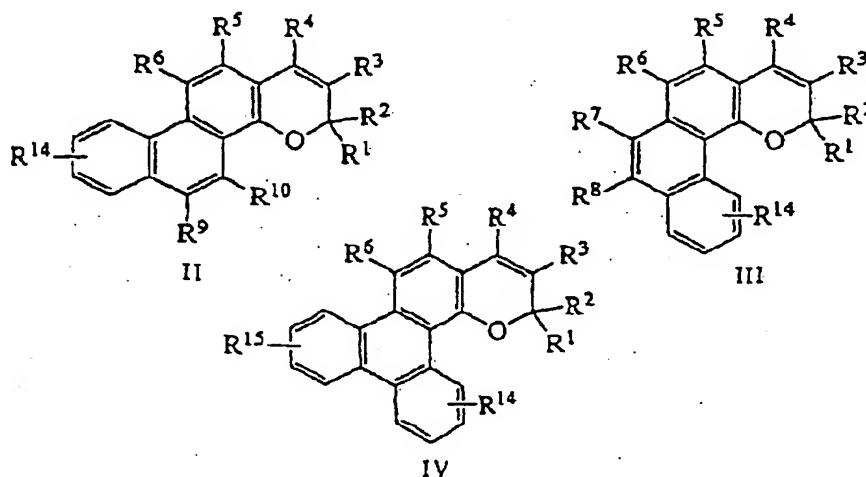


式中、 $R^{11}$ およびまたは $R^{12}$ およびまたは $R^{13}$ は式I中の $R^1$ および $R^2$ について特定された置換基から選択される。これらの置換基に加えて、 $R^{11}$ および $R^{12}$ および $R^{13}$ はH、CN、NO<sub>2</sub>、CHO、C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>アルコキシカルボニル、ベンゾイル、およびフェニルスルホニルから選択することもできる。

図式Iにおいて、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は、水素および上記の $R^5$ について特定された基から選択される。

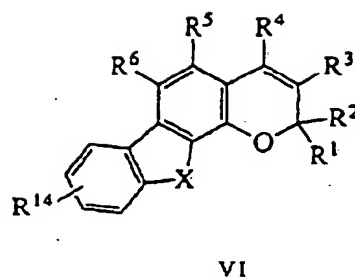
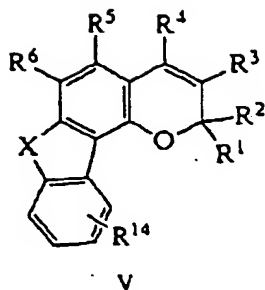
代表的には(必ずというわけではないが) $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ から選択される2つまたは3つの基は水素である。

式Iの2H-ナフト[1, 2, -b]ピラン化合物に加えて、本発明は一般式IIおよびIIIの異性体のフェナンスロピランならびに一般式IVのベンゾ[1]フェナンスロピランを含む。



図式II、IIIおよびIVにおいて、 $R^1$ から $R^{13}$ は図式Iについて特定された通りであり、 $R^{14}$ および $R^{15}$ は $R^6$ について特定された置換基から選択することができる。

式Iの2H-ナフト[1, 2, -b]ピラン化合物に加えて、本発明は一般式VおよびVIの異性体の複素環ピランを含む。



図式IVおよびVにおいて、 $R^1$ から $R^{14}$ は図式Iについて特定された通りであり、ヘテロ原子XはO、S、NH、および例えば $C_1-C_{10}$ アルキル、 $C_1-C_{10}$ ハロアルキル、 $C_1-C_{10}$ パーフルオロアルキル、ベンジル、フェニル、トシル、アミノ $C_1-C_5$ アルキル、ヒドロキシ $C_1-C_5$ アルキルで置換されたNから選択することができる。

本発明の新規なピラン化合物によって示されるフォトクロミック性、すなわちその赤色または橙色の着色形態の高い誘導光学濃度および速い脱色は、これらの化合物をポリマーホスト材料中に組み込んで前記ポリマーホスト材料にフォトクロミック性を与えるためのフォトクロミック材料として有用なものにする。本発明のフォトクロミック材料を含むポリマーホスト材料の応用例は、サングラスのレンズおよび眼科レンズ、光学ファイバーおよび乗り物たとえば乗用車の窓（サンルーフを含む）、航空機および船舶および建築用途たとえば家の窓およびフォトクロミックな「ステンドグラス」の窓を含む。

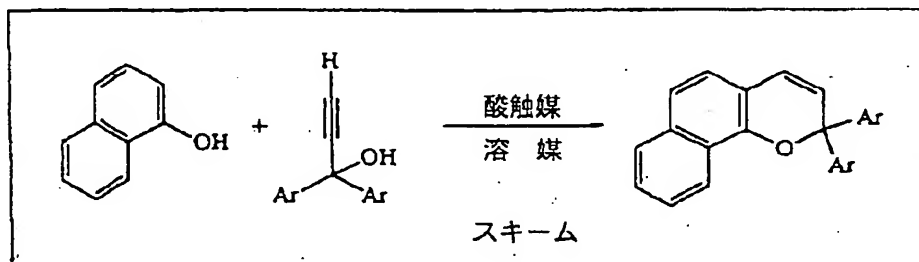
本発明のフォトクロミックなピランは、十分に確立された手順たとえば欧州特許0254020号または米国特許5,066,818号に記載されている手順により「プラスチック」のホスト材料に組み込まれる。

本発明のフォトクロミック材料の高い誘導光学濃度は、ポリマーホスト材料または溶液に有用な程度のフォトクロミズムを与えるために要するフォトクロミック材料の量を大幅に減らして、合成上の労力およびコストをかなり節約することを可能にする。さらに、本発明のフォトクロミック材料を少量だけ使用することは、材料自体の固有の色によりまたはフォトクロミック材料の使用による着色した疲労/劣化生成物の生成により、フォトクロミック材料が脱色状態に与えこと

があり得るあらゆる望ましくない着色を結果的に減らすという副次的利点もある。

代表的なホスト材料は、光学的に透明なポリマー材料、例えばポリオール（アリルカーボネート）モノマーのポリマー、ポリアクリレート例えばポリメチルメタクリレート、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ（トリエチレングリコールジメチルアクリレート）、ポリ（ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート））および種々のコポリマー混合物である。

本発明のピラン化合物は、以下の反応スキームに基づく一般的な方法により調製することができる。



この一般的な方法論は、例えば、L. メルリニによる「複素環化学における進歩」、1975、18巻、ページ159、およびR. ガグリールメッティによる「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究40、8章、H. ディールおよびH. ボウアスローレント編、エルセビアー、1990、またさらにいくつ

かの特許文献、例えば米国特許5,066,818号；米国特許4,990,287号、WO92/09593およびWO95/05382において詳細に説明されている。上記のスキームに示されるプロパルギルアルコールの合成は、公知の方法、例えばT. F. ラトレッジ「アセチレン系化合物」、ラインホルト、ニューヨーク、1968で得られる。1-ナフトールおよび関連するヒドロキシ化合物は、市販品を入手できるかまたは公知の合成法もしくはこのような方法から

派生した方法により得られる。1-ナフトールおよび関連するヒドロキシ化合物またはこれらの前駆体のいくつかは、化学文献に記載されている。例えば、エチル 1-アセトキシジベンゾチオフェン-3-カルボキシレート (S. グロノビッツら、Acta. Pharm. Suec., 1978, 15, 337 参照)、および3-ヒドロキシプロピル-1-ナフトール (R. F. フランクら、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 761 参照) である。1-ナフトールを調製するためにストッフ縮合を用いることも記載されている (有機反応 1951, 6, 1 参照)。酸触媒は、酸性アルミナ (ブロックマン 1)、酢酸、トリフルオロ酢酸、シリカ、粘土 (例えばモンモリロナイト、トンシル) または酸性交換樹脂から選択することができる。

反応に頻繁に用いられる有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレンおよび比較的高沸点のアルカンを含む。

以下の例は本発明を説明するものであるが本発明を限定するものではない。

例 1: メチル 9-メトキシ-2-フェニル-2-(2-チエニル)-2H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレート

(a) エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトニート

新たに蒸留した p-アニスアルデヒド (20 g、146.9 mmol) およびコハク酸ジエチル (38.4 g、220.3 mmol) を無水エタノール (50 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を、激しく攪拌したナトリムエトキシド (ナトリウム 6.75 g、293.8 mmol から得られた) を無水エタノール (450 cm<sup>3</sup>) に溶解した温かい (約 40-50℃) 溶液に N<sub>2</sub> 中で 45 分かけて滴下して加えた。添加終了後に溶液を 4 時間還流し、その後室温まで冷却した。

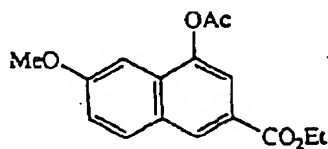
この反応混合物を最初の体積の約 1/5 に減らし、得られた粘稠な油を水 (7

00 cm<sup>3</sup>) で希釈し、濃 HCl で注意深く酸性化し、得られた二相混合物を酢酸エチル (5 × 100 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた EtOAc 溶液を飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 (6 × 100 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた NaHCO<sub>3</sub> 水溶液を濃 HCl で注意深く酸性化し、得られた二相混合物を酢酸エチル (4 × 100 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた EtOAc 溶液を乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) し、留去して

黄色の流動性のある油を得た。

前記の黄色の油および無水酢酸ナトリウム (12.05 g、146.9 mmol) を無水酢酸 (180 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を3時間還流した。この溶液を室温まで冷却した後、水 (2000 cm<sup>3</sup>) で希釈し、1.5時間攪拌した。得られた淡褐色の固体を真空ろ過により収集し、水 (約500 cm<sup>3</sup>) でよく洗い、風乾した。

この固体をEtOAc/ヘキサンおよびノリット (活性炭) から再結晶し、エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエートを得た (収量=21.2 g、理論収量=42.35 g、50%、融点=103.5-104.5℃ (補正せず))。

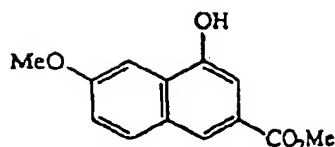


(b) メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート

エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート (3.0 g、10.4 mmol) および水酸化ナトリウム (2.5 g、62.5 mmol) を水 (60 cm<sup>3</sup>) およびエタノール (15 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を80-90℃に3時間保持した。冷却した溶液を水 (400 cm<sup>3</sup>) に注ぎ、濃HClで注意深く酸性化した。得られた懸濁液をEtOAc (5×75 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) し、留去して淡褐色の固体を得た。この固体を濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (約1 cm<sup>3</sup>) を含むメタノール (50 cm<sup>3</sup>) に溶解して4時間還流した。冷却した混合物を水 (500 cm<sup>3</sup>) で希釈し、EtOAc (4×

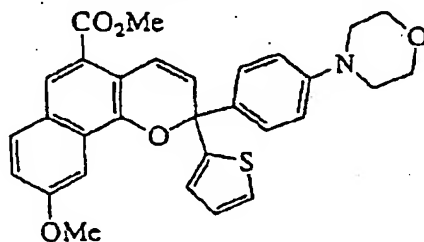
50 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液 (2×100 cm<sup>3</sup>) および水 (100 cm<sup>3</sup>) で洗った。乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) したEtOAcの除去により淡褐色の固体を得て、これをEtOAc/ヘキサンから再結晶し、メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエートを得た (収量=1.63 g、理論収量=2.41 g、68%、融点=193-195℃ (補正せず))

)。

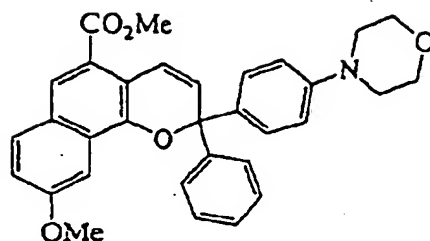


(c) メチル 9-メトキシ-2-フェニル-2-(2-チエニル)-2H-ナフト[1,2-b]ピラン-5-カルボキシレート

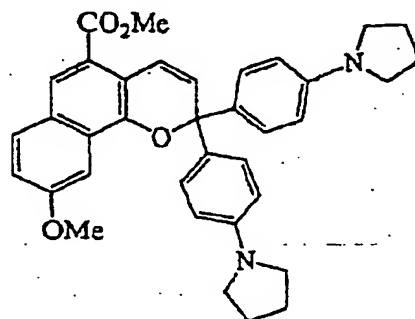
メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート (0.45 g、1.8 mmol) および 1-(4-モルホリノフェニル)-1-(2-チエニル)プロプ-2-イン-1-オール (0.55 g、1.8 mmol) を酸性アルミナ (ブロックマン1) (4.0 g) を含有するトルエン (45 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を60分間還流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナをEtOAc (200 cm<sup>3</sup>) でよく洗った。溶媒の除去により油を得て、これを室温で保持して固化させた。EtOAc/ヘキサンからの2回の再結晶により、メチル 9-メトキシ-2-フェニル-2-(2-チエニル)-2H-ナフト[1,2-b]ピラン-5-カルボキシレートを得た (収量=0.49 g、理論収量=0.93 g、52%、融点=186-188℃ (補正せず))。



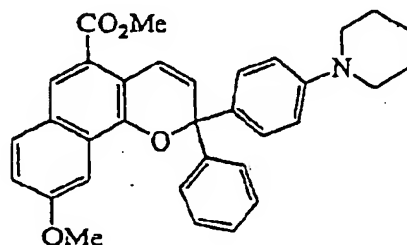
例2: メチル 9-メトキシ-2-(4-モルホリノフェニル)-2-フェニル-2H-ナフト[1,2-b]ピラン-5-カルボキシレート、融点=175-177℃ (補正せず)。この化合物は必要な出発材料を用いて上の例1と同様の手順により得られた。



例3：メチル 9-メトキシ-2, 2-ビス(4-ピロリジノフェニル)-2 H-ナフト[1, 2-b]ピラン-5-カルボキシレート、融点=210-215℃(補正せず)。この化合物は必要な出発材料を用いて上の例1と同様の手順により得られた。



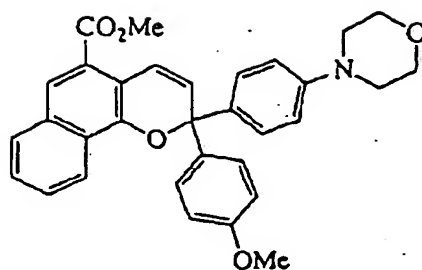
例4：メチル 9-メトキシ-2-フェニル-2-(4-ピロリジノフェニル)-2 H-ナフト[1, 2-b]ピラン-5-カルボキシレート、融点=164-167℃(補正せず)。この化合物は必要な出発材料を用いて上の例1と同様の手順により得られた。



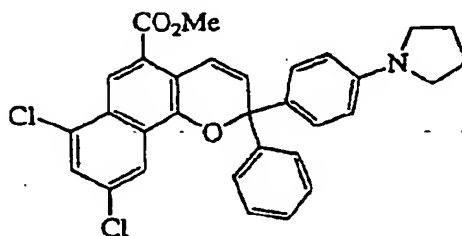
例5：メチル 2-(4-メトキシフェニル)-2-(4-モルホリノフェニル)-2 H-ナフト[1, 2-b]ピラン-5-カルボキシレート、融点=177-179℃(補正せず)。この化合物は必要な出発材料を用いて上の例1と同



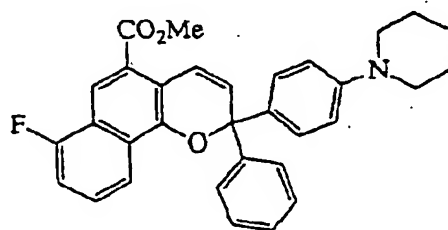
様の手順により得られた。



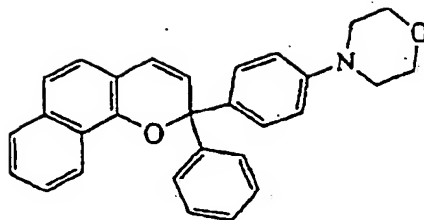
例6：メチル 7, 9-ジクロロ-2-(4-ピロリジノフェニル)-2-フェニル-2H-ナフト[1, 2-b]ピラン-5-カルボキシレート、融点=162-165℃(補正せず)。この化合物は必要な出発材料を用いて上の例1と同様の手順により得られた。



例7：メチル 7-フルオロ-2-(4-ピペリジノフェニル)-2-フェニル-2H-ナフト[1, 2-b]ピラン-5-カルボキシレート、融点=165-168℃(補正せず)。この化合物は必要な出発材料を用いて上の例1と同様の手順により得られた。



比較例1：2-(4-モルホリノフェニル)-2-フェニル-2H-ナフト[1, 2-b]ピラン、融点=131-134℃(補正せず)。



比較例 2 : メチル 9-メトキシ-2, 2-ビス (4-メトキシフェニル) -2H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレート

(a) エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート

新たに蒸留した *p*-アニスアルデヒド (20 g、146.9 mmol) および  
コハク酸ジエチル (38.4 g、220.3 mmol) を無水エタノール (50  
cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を、激しく攪拌したナトリムエトキシド (ナトリウム 6  
.75 g、293.8 mmol から得られた) を無水エタノール (450 cm<sup>3</sup>  
) に溶解した温かい (約 40-50℃) 溶液に N<sub>2</sub> 中で 45 分かけて滴下して加  
え

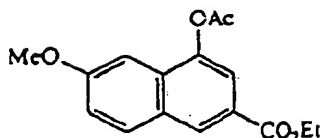
た。添加終了後に溶液を 4 時間還流し、その後室温まで冷却した。

この反応混合物を最初の体積の約 1/5 に減らし、得られた粘稠な油を水 (7  
00 cm<sup>3</sup>) で希釈し、濃 HCl で注意深く酸性化し、得られた二相混合物を酢  
酸エチル (5 × 100 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた EtOAc 溶液を飽和 Na  
HCO<sub>3</sub> 水溶液 (6 × 100 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた NaHCO<sub>3</sub> 水溶液を  
濃 HCl で注意深く酸性化し、得られた二相混合物を酢酸エチル (4 × 100 c  
m<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた EtOAc 溶液を乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) し、留去して  
黄色の流動性のある油を得た。

前記の黄色の油および無水酢酸ナトリウム (12.05 g、146.9 mmol)  
1) を無水酢酸 (180 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を 3 時間還流した。この溶液を  
室温まで冷却した後、水 (2000 cm<sup>3</sup>) で希釈し、1.5 時間攪拌した。得  
られた淡褐色の固体を真空ろ過により収集し、水 (約 500 cm<sup>3</sup>) でよく洗い  
、風乾した。

この固体を EtOAc/ヘキサンおよびノリット (活性炭) から再結晶し、エ

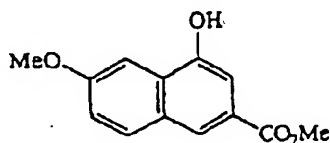
チル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエートを得た (収量=21.2 g、理論収量=42.35 g、50%、融点=103.5-104.5℃ (補正せず))。



(b) メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート

エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート (3.0 g、10.4 mmol) および水酸化ナトリウム (2.5 g、62.5 mmol) を水 (60 cm<sup>3</sup>) およびエタノール (15 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を 80-90℃ に 3 時間保持した。冷却した溶液を水 (400 cm<sup>3</sup>) に注ぎ、濃 HCl で注意深く酸性化した。得られた懸濁液を EtOAc (5×75 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) し、留去して淡褐色の固体を得た。この固体

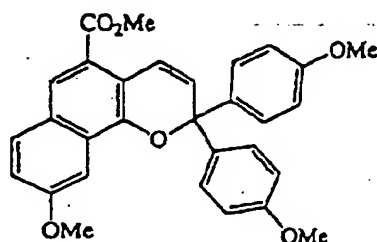
を濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (約 1 cm<sup>3</sup>) を含むメタノール (50 cm<sup>3</sup>) に溶解して 4 時間還流した。冷却した混合物を水 (500 cm<sup>3</sup>) で希釈し、EtOAc (4×50 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 (2×100 cm<sup>3</sup>) および水 (100 cm<sup>3</sup>) で洗った。乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) した EtOAc の除去により淡褐色の固体を得て、これを EtOAc/ヘキサンから再結晶し、メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエートを得た (収量=1.63 g、理論収量=2.41 g、68%、融点=193-195℃ (補正せず))。



(c) メチル 9-メトキシ-2,2-ビス(4-メトキシフェニル)-2H-ナフト[1,2-b]ピラン-5-カルボキシレート

メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート (1.0 g、4.3

mmol) および 1, 1-ジ(4-メトキシフェニル)プロパン-2-イン-1-オール (1.16 g, 4.3 mmol) を酸性アルミナ (ブロックマン1) (4.0 g) を含有するトルエン (45 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を 45 分間還流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナを EtOAc (200 cm<sup>3</sup>) でよく洗った。有機のろ過液を水酸化ナトリウム水溶液 (2M, 2×50 cm<sup>3</sup>) および水 (100 cm<sup>3</sup>) でよく洗った。乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) した EtOAc の除去により油を得て、これをシリカ上で 25% EtOAc/ヘキサンを溶離液として用いてフラッシュクロマトグラフィーにかけ、淡黄色の固体を得た。EtOAc/ヘキサンからの再結晶により、メチル 9-メトキシ-2, 2-ビス(4-メトキシフェニル)-2H-ナフト[1, 2-b]ピラン-5-カルボキシレートを得た (収量=0.79 g、理論収量=2.08 g、38%、融点=162.5-164.0℃ (補正せず))。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/GB 98/00905

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D311/92 C07D311/78 C07D409/04 G02B5/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 16215 A (PPG INDUSTRIES INC) 15 June 1995 see the whole document see in particular examples page 12	1-13
Y	EP 0 250 193 A (PLESSEY CO PLC) 23 December 1987 cited in the application see the whole document see in particular example 9	1-13
Y	WO 96 04576 A (PPG INDUSTRIES INC) 15 February 1996 see the whole document	5,7-13
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 1998

Date of mailing of the international search report

17.07.98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 58 58 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steendijk, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.  
PCT/GB 98/00905

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 552 091 A (KUMAR ANIL) 3 September 1996 see the whole document see in particular examples column 11 ---	6-13
P,X	WO 98 04937 A (CHAN YOU PING ;BRYSON NATHAN (US); CORNING INC (US)) 5 February 1998 see the whole document ---	1-4,7-13
P,X	US 5 658 500 A (KUMAR ANIL ET AL) 19 August 1997 see the whole document see in particular examples column 11 -----	1-4,7-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

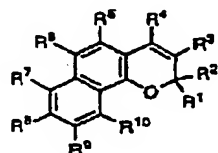
PCT/GB 98/00905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9516215 A	15-06-1995	US 5458814 A	17-10-1995
		AU 1265895 A	27-06-1995
		US 5573712 A	12-11-1996
		US 5658098 A	22-07-1997
		US 5651923 A	29-07-1997
EP 0250193 A	23-12-1987	AU 598273 B	21-06-1990
		AU 7441687 A	24-12-1987
		BR 8703053 A	08-03-1988
		CA 1306643 A	25-08-1992
		DE 3787932 D	02-12-1993
		DE 3787932 T	24-02-1994
		GB 2193005 A	27-01-1988
		IN 170758 A	16-05-1992
		JP 63047721 A	29-02-1988
		US 4818096 A	04-04-1989
		ZA 8704317 A	17-12-1987
WO 9604576 A	15-02-1996	US 5514817 A	07-05-1996
		AU 683181 B	30-10-1997
		AU 3211795 A	04-03-1996
		EP 0801750 A	22-10-1997
		JP 10503212 T	24-03-1998
US 5552091 A	03-09-1996	US 5429774 A	04-07-1995
		WO 9420869 A	15-09-1994
		US 5411679 A	02-05-1995
WO 9804937 A	05-02-1998	FR 2751648 A	30-01-1998
		AU 3827097 A	20-02-1998
US 5658500 A	19-08-1997	NONE	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 7 D 495/04	1 0 3	C 0 7 D 495/04	1 0 3
G 0 2 B 5/23		G 0 2 B 5/23	
G 0 2 C 7/10		G 0 2 C 7/10	
G 0 3 C 1/73	5 0 3	G 0 3 C 1/73	5 0 3
// C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	B
(72)発明者	ガブット、クリストファー・デビッド		
	イギリス国、ビーアール3・2ワイエス、		
	ランカシャー、プレストン、ノウル・グリ		
	ーン、ニュー・ロウ 7		
(72)発明者	ヘプウォース、ジョン・デビッド		
	イギリス国、ビーアール2・7イーアー		
	ル、ランカシャー、プレストン、フルウ		
	ド、カーノウスティー・クローズ 2		
(72)発明者	バーティングトン、スティーブン・マイケ		
	ル		
	イギリス国、エイチディー7・4ピージ		
	ー、フッダースフィールド、ゴルカー、ウ		
	ッドロイド 48		
(72)発明者	コーンス、スティーブン・ニーゲル		
	イギリス国、エイチディー1・4ジェイエ		
	ヌ、フッダースフィールド、パドック、ピ		
	ーチ・ストリート 10		

## 【要約の続き】



(I)



(II)